

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-248646
(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl. G03G 5/00
G03G 5/04

(21)Application number : 07-047171 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP
(22)Date of filing : 07.03.1995 (72)Inventor : KATO SATOSHI
RIN MAMORU
KAWAI MICHIO
CHOKAI AKIKO

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a quick image forming method with good wear resistance, life and image property.

CONSTITUTION: In an image forming method of an electrophotographic system used in the conditions that the rotating speed of a photosensitive material is 60rpm or more, a cylindrical electrophotographic photosensitive material is used as the photosensitive material which has an organic photoconductor of residual deformation amount R 50% or more in a push-in test; the equation of a residual deformation amount is $R(\%) = (D0/Dmax) \times 100$. In the equation, Dmax represents a deformation amount when 0.02g load is applied to the surface of the organic photoconductor with a triangular cone indenter having an edge angle of 80° and a curvature radius of 0.1μm at the end, and D0 represents a residual deformation amount when the load is removed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.12.2003
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-00021
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 05.01.2004
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-248646

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/00 5/04	1 0 1		G 0 3 G 5/00 5/04	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-47171	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月7日	(72) 発明者	加藤 聡 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	臨 護 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	川井 道生 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 高速の画像形成方法において、良好な耐摩耗性、ライフ、画像特性を提供する。

【構成】 感光体の回転速度が60rpm以上の条件で使用される電子写真方式の画像形成方法において、感光*

$$\text{残留変形量} R (\%) = (D_0 / D_{\dots}) \times 100 \quad \dots (1)$$

(式(1)において、 R_{\dots} は、対稜角が80度で先端の曲率半径が0.1μmの三角錐の圧子で有機光導電体

* 体として下記一般式(1)で表される押込み試験における残留変形量Rが50%以下である有機光導電体を有する円筒状電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【数1】

表面に0.02gの荷重をかけた時の変形量を、 D_0 は荷重を取り除いたときに残留する変形量を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光体の回転速度が60rpm以上の条件で使用される電子写真方式の画像形成方法において、感光体として下記一般式(1)で表される押込み試験に*

$$\text{残留変形量} R (\%) = (D_0 / D_{\infty}) \times 100 \quad \cdots (1)$$

(式(1)において、 R_{∞} は、対稜角が80度で先端の曲率半径が0.1μmの三角錐の圧子で有機光導電体表面に0.02gの荷重をかけた時の変形量を、 D_0 は荷重を取り除いたときに残留する変形量を表す。)

【請求項2】 請求項1記載の有機光導電体が、少なくとも電荷発生層及び電荷輸送層からなることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は特定の物性を有する電子写真感光体を用いる画像形成方法に関するものである。詳しくは特定の機械的物性を有する電子写真感光体を、特定のプロセス条件で使用するこ

【0002】

【従来の技術】電子写真技術は、即時性、高品質の画像が得られることなどから、近年では複写機

【0003】有機系感光体の中でも電荷発生層、及び電荷輸送層を積層した、いわゆる積層型感光体が考案され、研究の主流となっている。積層型感光体は、それぞれ効率の高い電荷発生物質、及び電荷輸送物質を組合せることにより高感度な感光体

【0004】

【発明が解決しようする課題】このような有機感光体の性能向上に伴い、これまで主として大径の無機感光体

【0005】通常感光体は、電子写真プロセスすなわち

* おける残留変形量Rが50%以下である有機光導電体を有する円筒状電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【数1】

帯電、露光、現像、転写、クリーニング、除電等のサイクルで繰り返し使用されるためその間様々なストレスを受け劣化する。このような劣化としては例えば帯電器として普通用いられるコロナ帯電器から発生する強酸化性のオゾンやNO₂が感光層に化学的なダメージを与えたり、像露光で生成したキャリアー(電流)が感光層内を流れることや除電光、外部からの光によって感光層組成物が分解するなどによる化学的、電気的劣化がある。またこれとは別の劣化としてクリーニングブレード、磁気ブラシなどの摺擦や現像剤、紙との接触等による感光層表面の摩耗や傷の発生、膜の剥がれといった機械的劣化がある。特にこのような感光層表面に生じる損傷はコピー画像上に現れやすく、直接画像品質を損うため感光体の寿命を制限する大きな要因となっている。すなわち高寿命の感光体を開発するためには電気的、化学的耐久性を高めると同時に機械的強度を高めることも必須条件である。一般に積層型感光体の場合、実質的に強度を決めるのは電荷輸送層のバインダー樹脂であることが知られている。これまで電荷輸送層のバインダー樹脂としてはポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、およびその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、フェノキシ、エポキシ、シリコーン樹脂等の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が用いられている。中でもバインダー樹脂として優れた性能を有する種々のポリカーボネート樹脂が開発され実用に供されている。例えば特開昭50-98332号公報にはビスフェノールPタイプのポリカーボネートが、特開昭59-71057号公報にはビスフェノールZタイプのポリカーボネートが、特開昭59-184251号公報にはビスフェノールPおよびビスフェノールAの共重合体タイプのポリカーボネートが、また特開平5-21478にはビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンタイプの構造を含むポリカーボネート共重合体

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、高速の画像形成装置、特に感光体の回転速度が60rpm以上の条件の画像形成装置において、良好な耐摩耗性、

ライフ、画像特性を示す感光体について鋭意検討を行った。その結果、感光体の機械的強度の中で特に表面の残留変形量に着目し、押し込み試験における有機光導電体の残留変形量と耐摩耗性の関係を詳細に検討したところ、極めて良好な相関関係が得られた。すなわち押し込み試験における残留変形量の小さい有機光導電体ほど摩耗量が小さいことが明らかとなり、特定の残留変形量を示す感光体が高速の画像形成装置に好適に使用できることを見出し本発明に至った。

(3)

特開平8-248646

4

*【0007】すなわち、本発明の要旨は、感光体の回転速度が60rpm以上の条件で使用される電子写真方式の画像形成方法において、感光体として下記一般式

(1)で表される押し込み試験における残留変形量Rが50%以下である有機光導電体を有する円筒状電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法にある。

【0008】

【数2】

$$\text{残留変形量 } R(\%) = (D_0 / D_{\dots}) \times 100 \quad \dots (1)$$

【0009】但し、式(1)において、 R_{\dots} は、対稜角が80度で先端の曲率半径が0.1μmの三角錐の圧子で有機光導電体表面に0.02gの荷重をかけた時の変形量を、 D_0 は荷重を取り除いたときに残留する変形量を表す。ここでいう残留変形量Rは、NEC(株)製薄膜硬度計MHA-400を用いて以下の条件で感光体の押し込み試験を行い得られた測定値から求めた。試料は電荷移動層と同じか、又は押し込み試験の評価に実質的に影響を及ぼさない程度に同等の成分、組成の電荷移動層を125μmのアルミニウム基盤上に膜厚が30から50μmになるように作成した。圧子には対稜角が80度の三角錐で先端の曲率半径が0.1μmのダイヤモンド製のものを使用し、この圧子を感光体の上方から測定面に垂直に10.5mm/secの速度で下降させて押し込み荷重が0.02gとなったところの垂直方向の変形量を測定し(D_{\dots})、さらに圧子を垂直に引き上げて荷重が0gとなった時の垂直方向の変形量を測定し(D_0)、(1)式からRを求めた。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明者等は有機光導電体表面の粘弾性と耐摩耗性の関係について調べた。表面の粘弾性を定量的に表す手段として押し込み試験における残留変形量を測定した。その結果摩耗量と残留変形量との間に明確な相関関係があることを見出した。すなわち本発明請求項1に記載の残留変形量を示す有機光導電体からなる電子写真感光体は耐摩耗性等の機械的強度に非常に優れ本発明の画像形成方法によれば長期に渡り安定した画像を得ることができる。

【0011】本発明の感光層である有機光導電体の具体的な構成として

・導電性支持体上に電荷発生物質を主成分とする電荷発生層、電荷輸送物質及びバインダー樹脂を主成分とした電荷輸送層をこの順に積層した積層型感光体。

・導電性支持体上に、電荷輸送物質及びバインダー樹脂を主成分とした電荷輸送層、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層をこの順に積層した逆二層型感光体。

・導電性支持体上に電荷輸送物質及びバインダー樹脂を含有する層中に電荷発生物質を分散させた分散型感光体。の様な構成が基本的な形の例として挙げられる。

【0012】本発明の物性を有する感光体は円筒状導電性支持体上に設けられる。導電性支持体としては、アル

ミニウム、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料、表面にアルミニウム、銅、パラジウム、酸化すず、酸化インジウム等の導電性層を設けたガラス、紙等の絶縁性支持体が使用される。円筒状導電性支持体は、直径20mm~160mm、長さ240mm~1000mm、肉厚0.5mm~5mmの範囲のものが好ましく使用される。

【0013】導電性支持体と電荷発生層の間には通常使用されるような公知のバリアー層が設けられていてもよい。バリアー層としては、例えばアルミニウム陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層が使用される。

【0014】積層型感光層の場合、電荷発生層に用いられる電荷発生物質としては、セレン及びその合金、ヒ素-セレン、硫化カドミニウム、酸化亜鉛、その他の無機光導電物質、フタロシアニン、アゾ色素、キナクリドン、多環キノン、ビリリウム塩、チアビリリウム塩、インジゴ、チオインジゴ、アントアントロン、ピラントロン、シアニン等の各種有機顔料、染料が使用できる。中でも無金属フタロシアニン、銅塩化インジウム、塩化ガリウム、錫、オキシチタニウム、亜鉛、バナジウム、等の金属又は、その酸化物、塩化物の配位したフタロシアニン類、モノアゾ、ビスアゾ、トリスアゾ、ポリアゾ類等のアゾ顔料が好ましい。電荷発生層はこれらの物質の微粒子を、例えばポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテルなどの各種バインダー樹脂で結着した形の分散層で使用してもよい。この場合の使用比率はバインダー樹脂100重量部に対して30から500重量部の範囲より使用され、その膜厚は通常0.1μmから2μm、好ましくは0.15μmから0.8μmが好適である。また電荷発生層には必要に応じて塗布性を改善するためのレベリング剤や酸化防止剤、増感剤等の各種添加剤を含んでいて

20

30

40

50

もよい。また電荷発生層は上記電荷発生物質の蒸着膜であつてもよい。

【0015】電荷輸送層に使用される電荷輸送物質としては、たとえばカルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラズリン、チアジアゾールなどの複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、或いはこれらの化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体などの電子供与性物質が挙げられる。

【0016】本発明の電子写真感光体に使用される電荷輸送層の主たるバインダーは、例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリスルホン、ポリイミド、フェノキシ、エポキシ、シリコン樹脂、及びその共重合体、またこれらの部分的架橋硬化物があげられるが、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリスチレンが好ましく、特にポリカーボネートが好ましい。ポリカーボネートとしては、粘度平均分子量(Mv)が15~55、好ましくは25~45のものが好ましく、高すぎると塗布不良が起きやすく、低すぎると機械的強度が低下する。

【0017】本発明で、電荷輸送層に電荷輸送物質及びバインダー樹脂を使用する場合の電荷輸送物質の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して30~300重量部、好ましくは40~200重量部、より好ましくは40~150重量部の範囲で使用される。この割合が小さすぎると、電気特性に悪影響を及ぼし、大きいと機械的強度が低下する。

【0018】また電荷輸送層には、必要に応じて酸化防止剤、増感剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。電荷輸送層の膜厚は10~60 μ m、好ましくは10~45 μ mの厚みで使用されるのがよい。分散型感光層の場合には、上記のような配合比の電荷輸送媒体中に、前出の電荷発生物質が分散される。

【0019】その場合の電荷発生物質の粒子径は充分小さいことが必要であり、好ましくは1 μ m以下、より好ましくは0.5 μ m以下で使用される。感光層内に分散される電荷発生物質の量は少なすぎると充分な感度が得られず、多すぎると帯電性の低下、感度の低下などの弊害があり、例えば好ましくは0.5~50重量%の範囲で、より好ましくは1~20重量%の範囲で使用される。感光層の膜厚は通常5~50 μ m、より好ましくは10~45 μ mで使用される。またこの場合にも成膜性、可とう性、機械的強度等を改良するための公知の可塑剤、残留電位を抑制するための添加剤、分散安定性向*

* 上のための分散補助剤、塗布性を改善するたためのレベリング剤、界面活性剤、例えばシリコンオイル、フッ素系オイルその他の添加剤が添加されていても良い。

【0020】またこれらの感光体は最表面層として従来公知の例えば熱可塑性或いは熱硬化性ポリマーを主体とするオーバーコート層を設けても良い。これらの感光層はロールコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、マルチノズルコーティング等公知の方法によって導電性支持体上に形成される。

【0021】各層の形成方法としては、層に含有させる物質を溶剤に溶解又は分散させて得られた塗布液を順次塗布するなどの公知の方法が適用できる。本発明における特定の残留変形量を示す感光体は、例えば(1)これまで公知のバインダーポリマー、電荷輸送物質の各種類を適宜組み合わせる、(2)電荷輸送物質のバインダーポリマーに対する比率を変化させる、(3)高分子量のバインダーポリマーを用いる、等により得ることができる。

20 【0022】

【発明の効果】本発明による画像形成方法によれば、そのプロセス条件によくマッチした感光体を用いているため、クリーニングブレード磁気ブラシなどによる摺擦や、現像剤、紙との接触による感光層表面の摩耗や傷の発生、膜の剥がれといった機械的劣化が最小限に抑えられるため、小型から大型の高速の画像形成装置において常に安定した画像を長期に渡り得ることができる。

【0023】

30 【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(粘度平均分子量の測定) 試料を塩化メチレンに溶解し濃度Cが0.6g/dlの溶液を調製した。溶媒(塩化メチレン)の流下時間t。が88.1秒のウペロー型毛管粘度計を用いて、20℃に設定した恒温水槽中で試料溶液の流下時間tを測定した。以下の式に従って粘度平均分子量Mvを算出した。

【0024】

【数3】 $a = 0.20 \times \eta_{sp} + 1$

40 $b = 100 \times \eta_{sp} / C$

$\eta = b / a$

$Mv = 3207 \times \eta^{1.205}$

【0025】実施例-1

(1) ポリカーボネートオリゴマーの製造

【0026】

【表1】

2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン
(ビスフェノールC)
水酸化ナトリウム

100部

63部

(5)

特開平8-248646

7

水

塩化メチレン

【0027】上記混合物を攪拌機付き反応機に仕込み、800rpmで攪拌した。これにホスゲン83部を40分の間に吹き込み反応を行った。反応終了後ポリカーボネートオリゴマーを含有する塩化メチレン溶液のみを捕*

オリゴマー濃度(注1)

末端クロロホルメート基濃度(注2)

末端フェノール性水酸基濃度(注3)

(注1) 蒸発乾固させて測定した。

(注2) アニリンと反応させて得られるアニリン塩酸塩を0.2規定水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。

(注3) 塩化メチレン、四塩化チタン、酢酸溶液に溶解させた時の発色を546nmで比色定量した。

【0029】(2) ポリカーボネートの製造

【0030】

* 集した。得られたオリゴマーの塩化メチレン溶液の分析結果は下記の通りであった。

【0028】

【表2】

23.6重量%

1.00規定

0.25規定

※【表3】

(1) で製造したオリゴマー溶液

塩化メチレン

100部

133部

【0031】を攪拌機に仕込み、800rpmで攪拌した。さらに下記組成の水溶液を仕込み、30分間界面重

合し、さらに塩化メチレン139部を加え2時間半界面★

水酸化ナトリウム

トリエチルアミン

水

4.5部

0.25部

35部

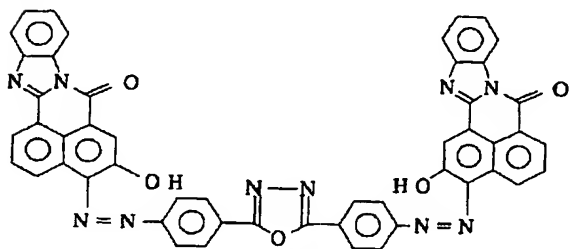
引続き反応混合物を分液し、ポリカーボネート樹脂を含む塩化メチレン溶液を水酸化ナトリウム水溶液、塩酸水溶液、脱塩水を用いて洗浄し、最後に塩化メチレンを蒸発させて樹脂を取り出した。この樹脂の粘度平均分子量は132,000であった。

【0033】(3) 感光体の製造

下記構造を有するビスアゾ化合物10部を150部の4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2に加え、サンドグランドミルにて粉碎分散処理を行った。ここで得られた顔料分散液をポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製、商品名#6000-C)の5%ジメトキシエタン溶液100部の混合液に加え、最終的に固形分濃度4.0%の分散液を作製した。

【0034】

【化1】



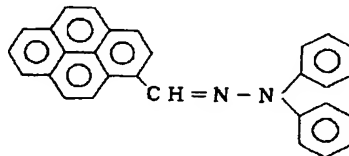
【0035】この様にして得られた分散液を用いて表面が鏡面仕上げされた外径30mmφ、長さ348mm、厚さ1.0mmのアルミシリンダーを浸漬塗布しその乾

30

燥肉厚が0.4g/m²となるように電荷発生層を設けた。次にこのアルミシリンダー上に、次に示すヒドラゾン化合物95部と、

【0036】

【化2】

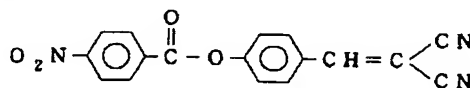


【0037】次に示すシアノ化合物1.5部

【0038】

【化3】

40



【0039】および(2)で製造したポリカーボネート樹脂100部をジオキサン、テトラヒドロフランの混合溶媒に溶解させた液を塗布し、乾燥後の膜厚が21μmとなるように電荷輸送層を設けた。ここで作成した感光体を感光体Aとする。この感光体Aの押し込み試験から得られた残留変化量の結果を表1に示す。

【0040】比較例-1

実施例-1の(3)においてビスフェノールZタイプポリカーボネート(三菱ガス化学(株)製商品名ユービロ

50

ンZ-200、粘度平均分子量20,000)を電荷移動層のバインダーとして用いた以外は実施例の(3)と同様にして比較感光体Bを作成した。尚、この感光体Bの表面硬度は、感光体Aと同等であった。

【0041】比較例-2

実施例-1の(3)において三菱ガス化学(株)製ビスフェノールAタイプポリカーボネート(ユーピロンE1000、粘度平均分子量28,000)を電荷移動層のバインダーとして用いた以外は実施例の(3)と同様にして比較感光体Cを作成した。

【0042】次にこれらの感光体を市販の複写機(回転速度64rpm)に装着し24,000枚のコピーテストを行った。この時の10,000枚印刷したときに相当する感光体の膜減り量を換算し表1に示した。またこれら感光体の押し込み試験から得られた残留変形量の結果を表1に示す。表1の結果から明らかなように実施例*

*1の感光体は、比較例1、2の感光体に比べ膜減り量が少ないことがわかった。また表1の結果から残留変形量が小さいほど膜減りが少ないことが明らかとなった。

【0043】参考例-1~3

アルミシリンダーの寸法を外径80mm、長さ340mm、肉厚1.0mmに変え感光体A、B、Cとそれぞれ同じ組成の感光体A'、B'、C'を作成した。次にこれら感光体を市販の複写機(回転数33rpm)に装着し24,000枚のコピーテストを行った。この時の10,000枚印刷したときに相当する感光体の膜減り量を換算し、表2に示した。表2の結果から明らかなように、感光体の回転速度が遅いプロセス条件では残留変形量に差のある感光体を用いても、その耐摩耗性には大きな違いがないことがわかる。

【0044】

【表5】

表 1

感光体	D ₀ (μm)	D ₁₀₀ (μm)	膜減り* (μm)	残留変形量(%)
A	0.259	0.576	0.70	45
比較B	0.336	0.550	1.90	61
比較C	0.441	0.595	1.90	74

*1万枚印刷に換算したときの膜減り量

【0045】

【表6】

表 2

	感光体	膜減り* (μm)
参考例-1	A'	0.20
参考例-2	B'	0.20
参考例-3	C'	0.30

*1万枚印刷に換算したときの膜減り量

フロントページの続き

(72)発明者 鳥海 明子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)